

⑩ 日本国特許庁 (J P)  
⑩ 公表特許公報 (A)

⑩ 特許出願公表  
平5-505845

⑩ 公表 平成5年(1993)8月26日

⑩ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号	審査請求 未請求	予備審査請求 有	部門 (区分) 3 (3)
C 09 D 5/00 123/28 183/08	P P F P F A P M U	6904-4 J 7107-4 J 8319-4 J			

(全 8 頁)

④ 発明の名称 コーティング組成物

⑥ 特 願 平3-506950  
⑥ 出 願 平3(1991)3月26日

⑥ 翻訳文提出日 平4(1992)9月25日  
⑥ 国際出願 PCT/GB91/00454  
⑥ 国際公開番号 WO91/14747  
⑥ 国際公開日 平3(1991)10月3日

優先権主張 ⑨ 1990年3月27日 ⑨ イギリス (GB) ⑨ 9006840.4

④ 発 明 者 ブルックス, ロドニー ラルフ イギリス国, タイン アンド ウェア エヌイー16 5ワイユー,  
ゲイトシエード, ウィツクハム, フェルサイド パーク, オークハ  
ム アベニュー 3  
④ 出 願 人 コートールズ コーティングス イギリス国, ロンドン ダブリュ1エー 2ビービー, ジョージ  
(ホールディングス) リミ ストリート 50  
テイド  
④ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外3名  
④ 指 定 国 AT(広域特許), AU, BE(広域特許), BR, CA, CH(広域特許), DE(広域特許), DK(広域特許), ES  
(広域特許), FI, FR(広域特許), GB(広域特許), GR(広域特許), IT(広域特許), JP, KR, LU(広  
域特許), NL(広域特許), NO, SE(広域特許), US

最終頁に続く

請求の範囲

1. 室温硬化性シリコンゴムコーティングの接着を促進するた  
めの基材へ塗布するプライマー組成物であって、

(A) (I) 下式



(上式中、基Rは同一でも相異なってもよく、1~12個の炭素  
原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、  
R<sup>1</sup>は2~4個の炭素原子を有するアルキレン基又は3~8個の炭  
素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R<sup>2</sup>は水素又は1級  
アミン基を末端に有する2~4個の炭素原子のアルキレン基であり、  
そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

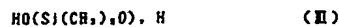
(H) 式 (I) の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4~12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭  
化水素基であり、基Bは同一でも相異なってもよく、1~4個  
の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1で  
ある)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III) 式 (I) の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2~60である)

のα, ω-ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物  
であるアミノシラン材料、

(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン

を含むプライマー組成物。

2. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) がケイイミノキ  
シシラン硬化剤と共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオル  
ガノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ  
ー組成物。

3. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) がアシルオキシ  
シラン硬化剤と共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガ  
ノシロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ  
ー組成物。

4. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) がアルコキシシ  
ラン硬化剤と共に用いられるα, ω-ジヒドロキシポリジオルガノ  
シロキサンであることを特徴とする、請求項1記載のプライマ  
ー組成物。

5. 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン (C) が酸素結合加水  
分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンであることを特  
徴とする、請求項1記載のプライマー組成物。

6. 酸素結合加水分解性基がケイイミノキシ、アシルオキシ又は  
アミン基であることを特徴とする、請求項5記載のプライマー組  
成物。

7. 塩素化ポリオレフィン (B) が17~40重量%の塩素含量を有  
することを特徴とする、請求項1~6のいずれか記載のプライマ  
ー組成物。

8. 塩素化ポリオレフィン (B) を基準として1~100重量%の  
量の他の塩素化炭化水素樹脂を含むことを特徴とする、請求項1~  
7のいずれか記載のプライマー組成物。

9. アミノシラン材料 (A) が組成物中に存在する塩素化ポリオ  
レフィン (B) 及び他の塩素化炭化水素樹脂を基準として1~20重

量%で用いられることを特徴とする、請求項1～8のいずれか記載のプライマー組成物。

10. 組成物中に存在する塩素化ポリオレフィン(B)及び他の塩素化炭化水素樹脂に対する室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の重量比が1:1～50:1であることを特徴とする、請求項1～9のいずれか記載のプライマー組成物。

11. 原料が組成物中に分散されていることを特徴とする、請求項1～10のいずれか記載のプライマー組成物。

12. (A)(I)下式



(上式中、基Rは同一でも相異なってもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、R<sup>1</sup>は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は2～8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、R<sup>2</sup>は水素又は1級アミン基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そしてxは2もしくは3である)

の1級アミン官能性シラン、又は

(II)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、基Bは同一でも相異なってもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そしてaは0もしくは1である)

のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III)式(I)の1級アミン官能性シランと下式



(上式中、yは2～60である)

を特徴とする、請求項12記載の方法。

16. 室温加硫性シリコンゴムにより基材をコートする方法であって、基材を請求項1～11のいずれか記載のプライマー組成物でコートし、前記プライマー組成物上に室温加硫性シリコンゴム組成物を塗布することを特徴とする方法。

17. プライマー組成物が請求項2～4のいずれかに記載のものであり、室温加硫性シリコンゴム組成物がプライマー組成物に用いたものと同じタイプの硬化剤と共に用いられる $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

18. プライマー組成物が請求項5又は6に記載のものであり、室温加硫性シリコンゴム組成物が室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)におけるものと同じタイプの硅素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含むことを特徴とする、請求項16記載の方法。

の $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料、及び

(B) 塩素化ポリオレフィン、を

(C) 室温硬化性ポリジオルガノシロキサン

と混合する、プライマー組成物の製造法。

13. 非反応性ポリジオルガノシロキサンオイルに原料を分散させ、そしてアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)を混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、ポリジオルガノシロキサンオイルに原料を分散させる前記工程を原料がアミノシラン材料(A)又は室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と接触する前に行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

14. 液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させる前記工程を原料がアミノシラン材料(A)又は室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)の一部を形成する硅素結合加水分解性基を含む材料もしくは硬化剤と接触する前に行うことを特徴とする、請求項12記載の方法。

15. 液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させ、そしてそれをアミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び液体ヒドロキシル末端ポリジオルガノシロキサンと共に室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)を形成する硬化剤と混合することにより着色されたプライマー組成物を製造し、液体ポリジオルガノシロキサンに原料を分散させる前記工程を原料がアミノシラン材料(A)又は前記硬化剤と接触する前に行うことを特

## 明細書

### コーティング組成物

#### 発明の分野

本発明は、室温加硫性(RTV)シリコンゴムコーティングの接着を促進するため基材に用いるプライマー組成物に関する。

RTVシリコンゴムコーティングは、画及び甲殻動物のような水生生物の付着を防ぐため、水中表面、例えば船体、発電所の冷却水取入口及び排出口、養魚設備、並びに石油産出プラットフォームの水中及び飛降領域に塗布される。

#### 発明の背景

シリコンゴム防汚コーティングは、例えばGB-A-1307001、GB-A-1470465、GB-A-1581727、GB-A-2141436、EP-A-16185及びUS-A-3702778に記載されている。RTVシリコンゴムコーティングは、例えば船の上部構造及び上甲板上の水の付着を防ぐコーティングとしても提案された。

そのようなRTVシリコンゴムコーティングの使用における問題は、それを基材によく付着させることが困難であることである。この問題は、布製基地上のクラッドとしてRTVシリコンゴムを塗布することを提案しているEP-A-16185に記載されている。

室温加硫性シリコンゴム防汚に対し種々のプライマー組成物が提案された。US-A-3702778は架橋性シリコンペーストを提案している。EP-A-89068は不飽和炭化水素基を含むシランとエポキシシランの混合物を提案している。JP-A-53-137231、JP-A-53-137233及びJP-A-53-137234は、ポリウレタン、天然ゴム、クロロレンもしくはネオプレンゴム又はブチラール/シリコンゴムのようなエラス

トマー材料を組成しており、EP-A-323906 及び EP-A-329375 はアミノシランを含むシリコン樹脂を組成している。

US-A-4070421 は、ポリオレフィン表面上のコーティングの改良を改良するためのプライマーとして塩素化ポリエチレンの採用を記載している。

#### 発明の要旨

RTVシリコンゴムコーティングの改良を促進するため本発明に係るプライマー組成物は、

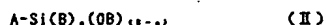
(A)(I) 下式



(上式中、 $R^1$  は同一でも相異なってもよく、1～12個の炭素原子を有し、所望によりエーテル結合を含む一価炭化水素基であり、 $R^2$  は2～4個の炭素原子を有するアルキレン基又は8～8個の炭素原子を有する二価脂肪族エーテル基であり、 $R^3$  は水素又は1級アミノ基を末端に有する2～4個の炭素原子のアルキレン基であり、そして $x$ は2もしくは3である)

の1級アミノ官能性シラン、又は

(II) 式 (I) の1級アミノ官能性シランと下式



(上式中、Aは4～12個の炭素原子を有するエポキシド置換一価炭化水素基であり、 $B$ は同一でも相異なってもよく、1～4個の炭素原子を有するアルキル基であり、そして $a$ は0もしくは1である)

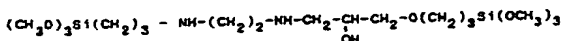
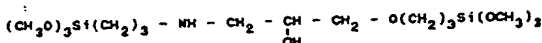
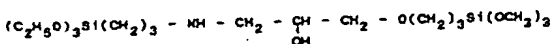
のエポキシ官能性シランとの反応生成物、又は

(III) 式 (I) の1級アミノ官能性シランと下式



(上式中、 $y$ は2～60である)

エポキシ官能性シラン (II) は例えば3-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドオキシプロピルジエトキシメトキシシラン、2-グリシドオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン又は2-(3,4-エポキシ-4-メチルシクロヘキシル)エチルトリメトキシシランである。好ましい1級アミノ官能性シラン (I) とエポキシ官能性シラン (II) の反応生成物は



である。

アミノシラン (I) 及びエポキシシラン (II) は、20～80℃において、好ましくは (II) のエポキシ基あたり0.4～1.2個のアミノシラン (I) の1級アミノ基を用いて反応される。

また、1級アミノ官能性シラン (I) の全て又は一部を1級アミノ官能性シラン (I) と $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサン (III) の反応生成物にかえてもよい。(I) 及び (III) は (III) のシラノール基あたり0.4～1.2個のアミノシラン (I) のアルコキシ基を用いて反応される。

塩素化ポリオレフィン (B) は好ましくは5,000～50,000の分子量及び15～75%、最も好ましくは17～40%の塩素含量を有する。塩素化ポリオレフィンは市販入手可能である。これはペルオキシ触媒の存在下でポリオレフィンを塩素で処理することにより製造され

る $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンとの反応生成物であるアミノシラン材料。

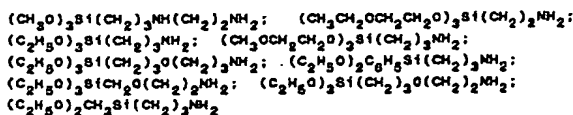
(B) 塩素化ポリオレフィン、及び

(C) 塩素化性ポリジオルガノシロキサン

を含む。

#### 詳細な説明

式 (I) の1級アミノ官能性シランにおいて、 $R^1$  は好ましくはアルキル、例えばメチル、エチル、ヘキシルもしくはオクチル、アリール、例えばフェニル又はアルアルキル、例えばベンジルである。アルキレン基 $R^2$  は好ましくは $-(CH_2)_2-$ 、 $-(CH_2)_3-$ もしくはメチルジエトリメチレンであるか又は $-(CH_2)_8-O-(CH_2)_8-$ 、 $-(CH_2)_8-O-(CH_2)_8-$ もしくは $-CH_2-O-(CH_2)_8-$ である。 $R^3$  は好ましくは水素又は $-CH_2CH_2NH_2$ である。最も近いヘテロ原子から少なくとも2個の炭素原子により $R$ 及び $R^1$  においてエーテル酸素原子を分離することが好ましい。式 (I) の1級アミノ官能性シランの例は



である。所望により、2個以上の1級アミノ官能性シラン (I) の混合物を用いてもよい。

1級アミノ官能性シラン (I) は好ましくはそれ自体プライマー組成物に用いられる。しかし、全てまたは一部を1級アミノ官能性シラン (I) とエポキシ官能性シラン (II) の反応生成物にかえてもよい。エポキシ官能性シラン (II) の $A$ は好ましくはグリシドオキシ置換アルキル基、例えば3-グリシドオキシプロピルである。

塩素化反応は好ましくはポリオレフィン出発材料用の溶媒中で行われる。ポリオレフィンとしては好ましくはポリエチレン又はポリプロピレンのようなポリ( $\alpha$ -オレフィン)である。ポリオレフィンは最もしくは低密度、非晶質もしくは結晶質であってよい。これは2個以上のオレフィン、好ましくは $\alpha$ -オレフィンのコポリマーであってよい。好適な塩素化ポリオレフィンは、例えばUS-A-3561985及びUS-A-4070421に記載されている。

塩素化ポリオレフィン (B) は他の塩素化炭化水素樹脂、例えば塩素化ポリチルベン樹脂又は塩素化ポリステレンと共に用いてよい。ポリステレンは好ましくは低分子量(5000未満)である。そのような塩素化炭化水素樹脂は好ましくは塩素化ポリオレフィンと同様の塩素化度を有する。塩素化炭化水素樹脂は例えば塩素化ポリオレフィン (B) を基準として1～100重量%の量で用いられる。

アミノシラン材料 (A) は塩素化材料(塩素化ポリオレフィン (B) プラス他の塩素化炭化水素樹脂)を基準として0.1～50重量%、最も好ましくは1～20重量%で用いられる。

塩素化性ポリジオルガノシロキサン (C) は好ましくは25℃において700～1,000,000Pasの粘度を有するポリジオルガノシロキサンである。これは好ましくは塩素結合とドロキシル基、例えば $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサン、又は塩素結合加水分解性基、例えば塩素結合加水分解性基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを含む。より好ましくは、これは式 $-R^4-SiO-$ (式中、 $R^4$  は同一でも相異なってもよく、1～10個の炭素原子を有する炭化水素基を有する)のジオルガノシロキシユニットを繰り返すことにより形成される。 $R^4$  の少なくとも50%がメチル基であることが好ましい。ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンは、式 $R^4-SiO_2$ のモノオルガノシロキシ基及び/又は式 $SiO_2$ のシロキシ基を

ジオルガノシロキシ基 $R^1, SiO$ の数に対し2%の最大比で含んでよい。

ジ及びモノオルガノシロキシユニット内の $R^1$ で表される炭化水素基は好適には、アルキル基、例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチル、 $n$ -ペンチル、 $n$ -ヘキシル、2-エチルヘキシルもしくは $n$ -オクチル、4~8個の炭素原子を有するシクロアルキル基、例えばシクロペンチル、シクロヘキシルもしくはメチルシクロヘキシル、2~4個の炭素原子を有するアルケニル基、例えばビニル、アリルもしくはブテン-2-イル、及び8~8個の炭素原子を有するアリール基、例えばフェニル、トリルもしくはキシリルより選ばれる。

$R^1, SiO$ で表される基の好ましい例として、以下の式が示される。

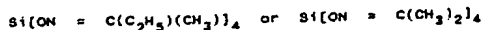


好適な $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの1つの例は、商標48V 3500としてRhône Poulencより販売されているものである。

$\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、例えばFR-A-1134005、FR-A-1198749及びFR-A-1226745に記載された公知の方法により容易に製造される。ポリジオルガノシロキサンは好ましくは、例えばUS-A-4358118に記載の脱酸法により、使用前に揮発性副生成物より分離される。

好ましい $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、式(C $H_6$ ) $_2$ SiOの連続基からなり、又は例えば(C $H_6$ ) $_2$ SiOユニットの形状でフェニル基として基 $R^1$ を10モル%以下、例えば2~10モル%含む。

$\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンは、通常硬化剤、例えば分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性基を含む化

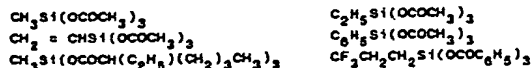


アシルオキシ硬化剤は、例えば下式



(上式中、 $R^1$ は上記基 $R^1$ と同じ規定であり、 $R^2$ は、例えば8個以下の炭素原子を有し、脂肪族不飽和を含まない一価炭化水素基であり、そして $a$ は0又は1である)

を有する。基 $R^1$ は例えばメチル、エチル、 $n$ -プロピル、 $n$ -ブチルもしくは $n$ -ヘキシルのようなアルキル、シクロペンチルもしくはシクロヘキシルのようなシクロアルキル、又はフェニル、トリルもしくはキシリルのようなアリールである。アシルオキシシラン硬化剤の例は



である。

アシルオキシシラン硬化剤は、例えば $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンを基準として2~20重量%で用いられる。

アルコキシシラン硬化剤は、例えばテトラエチルオルトシリケートのようなテトラアルキルオルトシリケート(テトラアルコキシシラン)、又はメチルトリメトキシシラン、エチルトリメトキシシランもしくはメチルトリエトキシシランのようなアルキルトリアルコキシシランである。テトラエチルオルトシリケートのようなアルコキシシラン硬化剤は水硬化性ポリジオルガノシロキサンへの使用に特に好ましい。

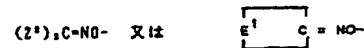
界面をコーティングする際は通常大気水分が存在するため、室温硬化性ポリジオルガノシロキサン(C)は水硬化性であってよい。

化合物と共に用いられる。好適な硬化剤の例は、ケイイミノオキシシラン、アシルオキシシラン及びアルコキシシラン、テトラアルキルチタネート及びアルミニウムアルコラートである。

ケイイミノオキシシラン硬化剤は好ましくは分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性ケイイミノキシ基を含む。そのような硬化剤は好ましくは $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジメチルシロキサンの100部あたり1~18重量部で用いられる。ケイイミノオキシシラン硬化剤は下式



(上式中、 $Y^1$ は1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を表し、ハロゲンもしくはシアノで置換していてもよく、 $Z^1$ は下式

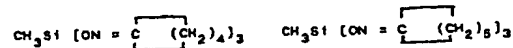
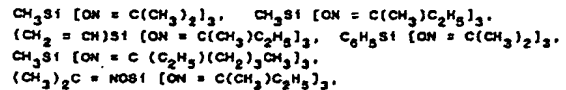


の加水分解性基を表し、ここで基 $Z^1$ は同一でも相異なっているてもよく、 $C_1 \sim C_4$ 炭化水素基を表し、 $E^1$ は $C_1 \sim C_4$ アルキレン基を表し、基 $Z^2$ は同一でも相異なっているてもよく、そして $f$ は0又は1を表す)

を有する。

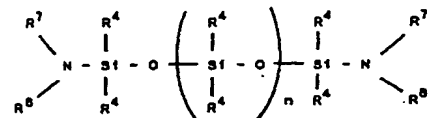
基 $Y^1$ の例はジオルガノシロキシユニットの基 $R^1$ の例として示したものである。

ケイイミノシラン硬化剤の例は、下式のものである。



水硬化性ポリジオルガノシロキサンは、例えば加水分解性末端基を有する。珪素結合加水分解性基を含むポリジオルガノシロキサン(C)は好ましくは、 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンを分子あたり少なくとも2個の珪素結合加水分解性基を含む化合物と化合することにより形成される。このタイプの好適な化合物の例は、硬化剤として上記したケイイミノオキシシラン及びアシルオキシシラン、例えばメチルトリアセトキシシランであり、これは珪素結合加水分解性ケイイミノキシもしくはアシルオキシ基を末端に有するポリジオルガノシロキサンを形成する。 $\alpha$ 、 $\omega$ -ジヒドロキシポリジオルガノシロキサンの珪素結合ヒドロキシ基と前記化合物の珪素結合加水分解性基の間の反応は通常、ポリジオルガノシロキサン(C)が珪素結合ヒドロキシ基を少なくとも一部末端に有するようにこれらの材料を混合し行われる。

珪素結合加水分解性基を末端に有する他のポリジオルガノシロキサン(C)はアミン末端ポリジオルガノシロキサン、例えば下式



(上式中、 $R^4$ は前記規定と同じであり、 $n$ はポリジオルガノシロキサンが25℃において700~1,000,000PaSの粘度を有するような整数であり、 $R^1$ 及び $R^2$ は各々水素又は1~10個の炭素原子を有する一価炭化水素基を表す)

の $\alpha$ 、 $\omega$ -ジアミノポリジオルガノシロキサンである。最も好ましくは、 $R^1$ は水素を表し、 $R^2$ は2~8個の炭素原子を有するアルキル基、例えばエチル、プロピル、イソプロピル、 $n$ -ブチルもし

くはsec-ブチル(ブチ-2-イル)を収す。アミン系シリコキシオルガノシリコキシンの例は商品Silgan 500及びSilgan 501Jとして販売されている。

反応性シリコキシオルガノシリコキシンの例は、反応性シリコキシオリフィン(B)と他の反応性シリコキシオリフィン(C)の重量比が0.1~100重量部、より好ましくは1~50重量部で用いられる。

プライマー組成物はシリコキシオルガノシリコキシンの反応性シリコキシオリフィンを含んでよい。反応性の例はカルボン酸の金属及び有機金属塩である。金属は鉛、銅、ニッケル、コバルト、鉄、クロム、亜鉛もしくはマンガンの塩、例えばオクタン酸銅塩であってよい。好ましい有機金属塩はジブチルジラウレートもしくはジブチルアセテートのようなシリコキシオルガノカルボキシレートである。US-A-452 5565に記されているように、少なくとも1つの-Ti-O-Si-もしくは-Ti-O-C-結合を含む有機チタン錯体、例えばアルコノールアミンチタネート、及び有機ジルコニウム錯体を酸塩として用いてよい。

プライマー組成物は好ましくは有機溶剤を含み、これは例えばn-ヘプタン、n-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、トルエン、キシレン、メシチレン、クメン、テトラヒドロナフタレン、ペルクロロエチレン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、クロロベンゼンもしくはオルトジクロロベンゼンのような所望によりハロゲン化された溶剤、塩素溶剤もしくは芳香族炭化水素、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルイソアミルケトン、シクロヘキサノンもしくはイソホロンのような脂肪族溶剤もしくは環状脂肪族ケトン、エチレングリコールもしくはプロピレングリコールのジアルキルエーテルのようなエーテル、又はエ

テルアセテート、ブチルアセテートもしくはエトキシエチルアセテートのようなエステルである。溶剤は好ましくは存在する他の反応性シリコキシオリフィンを含む反応性シリコキシオリフィン(C)用の溶剤である。反応性シリコキシオリフィンと他の反応性シリコキシオリフィンに対する溶剤の重量比は、好ましくは1:3~20:1、より好ましくは2:3~10:1である。反応性シリコキシオルガノシリコキシンの例は、反応性シリコキシオリフィンと他の反応性シリコキシオリフィンに対する溶剤の重量比は1:50~20:1、好ましくは1:10~3:1である。

プライマー組成物はアミノシラン材料(A)及び反応性シリコキシオリフィン(B)を反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)と混合することにより製造される。反応性シリコキシオリフィン(B)及び存在する他の反応性シリコキシオリフィンは好ましくはアミノシラン材料(A)及びシリコキシオルガノシリコキシンの(C)と混合する前に有機溶剤に溶解される。

プライマー組成物は、原料、開口充填剤、チキソトロップ剤、安定剤、界面活性剤、酸化剤及び可塑剤より選ばれる添加剤も含んでよい。透明なRTVシリコンゴムの防汚膜によりコートされるようにプライマー組成物に着色原料を含ませることが好ましい。原料を混入する場合、反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)の圧力硬化から原料中に存在する水分を防ぐため注意する必要がある。最も簡単な方法は、用いられる原料が完全に乾燥していることを確認することである。又は、原料を、原料中に存在する水分と反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)との反応を抑制する溶剤、好ましくはシリコキシオルガノシリコキシンの(C)に溶解してよい。原料は、例えば原料が反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)と反応する前に乾燥する前にそして好ましくは原料がアミノシラン材料(A)と反応する前にメチルを基に有するポリジメチルシリコキシ

ンオイルのような非反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)に分散させてよい。他の方法において、原料がアミノシラン材料(A)又は反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)の一部を形成する酸化剤もしくは触媒結合加水分解性基を含む材料と接触する前に液体のヒドロキシを基に有するシリコキシオルガノシリコキシンの(C)に原料を分散させてよい。この他の方法を用いる場合、分散体として用いられる液体のヒドロキシを基に有するシリコキシオルガノシリコキシンの(C)は通常反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)と同時に硬化する。これを後に加えられる酸化剤と共に反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)として用いてもよい。しかし、通常原料用の分散体として用いられる液体のヒドロキシを基に有するシリコキシオルガノシリコキシンの(C)はシリコキシオルガノシリコキシンの(C)の一部のみを形成することが好ましく、例えば後に加えられる加水分解性基を基に有する水酸化性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)と共に用いてよい。

プライマー組成物は、有機溶剤、例えばネオペンタジエン、反応性シリコキシオリフィン、例えばポリスチレン/ポリブタジエンもしくはポリスチレン/ポリ(エチレン-ブタジエン)ゴム、ポリウレタン(エラストマー及び可塑性溶剤の混合物)、エポキシコーティング、ビニル樹脂、例えば塩化ビニルポリマーもしくはアルキド樹脂への硬化の促進剤に好んで用いられる。これらの樹脂は例えばネオペンタジエン及び同様のゴムの場合クラッドの形状であり、又は予め塗布したコーティング、例えばシリコンゴム防汚ペイントにより覆われる防汚コーティング、又はオーバーコートされる古い防汚コーティングであってよい。このプライマー組成物はまた、アルミニウムもしくはスチールのような金属基への硬化を促進する。

プライマー組成物は公知のコーティング法により基材に塗布してよい。通常、スプレー、ブラシ又はローラーにより塗布される。

プライマー組成物上に塗布されるRTVシリコンゴム防汚コーティングは、例えば上記のようなα、ω-ジヒドロキシシリコキシオルガノシリコキシンの(C)をベースとするものであってよく、上記のものより選ばれる酸化剤及び所望により上記のものより選ばれる溶剤と共に用いてよい。また、RTVシリコンゴム防汚コーティングのような触媒結合加水分解性基、例えば触媒結合ケイイミノキシもしくはアシルオキシ基を基に有するシリコキシオルガノシリコキシンの(C)であってよい。プライマー組成物中の反応性シリコキシオルガノシリコキシンの(C)中の酸化剤もしくは触媒結合加水分解性基及びRTVシリコンゴムコーティング中の酸化剤もしくは触媒結合加水分解性基が同じであることが好ましい。RTVシリコンゴムコーティングは好ましくは、例えば式  $Q_nSi-O-(SiQ_n-O)_mSiQ_n$  (式中、各基Qは1~10個の炭素原子を有する炭化水素基を意味し、nはシリコンオイルが20~5000Pasの粘度を有するような数値である)の非反応性シリコンオイルを含む。SiQの少なくとも10%は通常メチル基であり、SiQの少なくとも2%は好ましくはフェニル基である。最も好ましくは、-SiQ<sub>2</sub>-O-ユニットの少なくとも25%はメチルフェニルシリコキシオリフィンユニットである。最も好ましくは、非反応性シリコンオイルはメチルシリコキシオリフィン(メチルフェニルシリコキシオリフィン)である。オイルは好ましくは20~1000Pasの粘度を有し、RTVシリコンゴムの成分として好ましくは1~50重量%、最も好ましくは2~20重量%で用いられる。好ましい非反応性シリコンオイルの例は、商品 Rhodorsil Huile 550として販売されているものである。この非反応性シリコンオイルは水中の汚染に対する組成物の粘性を改良する。

非反応性シリコンオイルに加え、又はこれに加えて、RTVシ

リコーンゴム組成物は非反応性液体有機炭化水素、例えばホワイトオイル、低分子量ポリブテンもしくは石油又は液体パラフィン／石油混合物のような潤滑性油を含んでよい。そのような非反応性液体有機炭化水素は好ましくはプライマー組成物に存在しない。

プライマー組成物は必須の成分(A)、(B)及び(C)のいずれかが存在しないで達成されるよりも大きな程度に基材へのRTVシリコーンゴムの接合を改良する。アミノシラン材料(A)及び塩素化ポリオレフィン(B)はRTVシリコーンゴムへの及び有機珪素基材へのプライマーの強力な接合を確保する。しかし、アミノシラン材料(A)、塩素化ポリオレフィン(B)及び溶剤を含む組成物を多くの有機珪素基材に塗布した場合に基材により早く吸収され、すぐに塗布しない限り、その被塗布されるRTVシリコーンゴムコーティングの接合が弱くなることを発見した。塩素化性ポリジオルガノシロキサン(C)はプライマー組成物が基材に吸収される傾向を抑え、より長い期間、例えば2週間以上、RTVシリコーンゴム組成物が良好な接合を達成されることを可能にする。

本発明に係るプライマー組成物は、塩素化ポリオレフィンを含まない組成物よりも、多くの基材、例えばネオプレン、クロロプレンもしくは炭化水素ゴムへの強い接合を有する。塩素化性ポリジオルガノシロキサンとアミノシラン材料の固形な組合せが良好な接合を与えるエポキシ樹脂のようなものを含むすべての基材に、塩素化ポリオレフィンは加水反応に対する耐性を改良し、水中で18ヶ月以上浸漬後でさえ基材へのプライマー組成物の及びプライマー組成物へのRTVシリコーンゴムトップコートの良好な接合が保たれる。

以下の実施例により本発明をさらに説明する。ここで部及びパーセントは重量基準である。

#### 例 1

オイル及び10.6部のメチルイソアミルケトン溶剤中に粉碎することにより分散させた。得られる固料分散体をケトイミノオキシンを索引に有する36.4部の塩素化性ポリジメチルシロキサン、8.3部の例1に記述の塩素化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液及び8.2部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエポキシ樹脂、ネオプレンゴム及びウレタンゴム基材に塗布した。これらのサンプルを16〜48時間後に例1のRTVシリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接合、及びRTVシリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接合は水中に16ヶ月浸漬後も強いままであった。

#### 例 2

28.1部の固料及び充填剤(二酸化チタン、バライト、ヒュームドシリカ及びブラック酸化鉄)を0.5部の凝固助剤を含む11.5部の液体ヒドロキシル基ポリジメチルシロキサン及び11.4部のメチルイソアミルケトン中に粉碎することにより分散させた。得られる固料分散体を7.6部の例1に記述の塩素化ポリエチレンとN-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシランの溶液、30.8部のケトイミノオキシンを索引に有する塩素化性ポリジメチルシロキサン、0.03部のジブチルジラウレート及び10.0部のメチルイソアミルケトンと混合した。

得られるプライマー組成物をエポキシ樹脂、アルミニウム、ウレタンゴム、ネオプレンゴム、ポリスチレン／ポリブタジエンブロックコポリマーゴム及びポリスチレン／ポリ(エチレン-ブチレン)ブロックコポリマーゴムの基材に塗布した。基材は例1に記述のよ

うな古い防汚ペイントの組成物を有していた。これらのサンプルを16〜48時間後に例1のRTVシリコーンゴムでオーバーコートした。

このオーバーコートした材料を水中に浸漬した。プライマー組成物と基材の間の接合、及びRTVシリコーンゴム防汚コーティングとプライマー組成物の間の接合は水中に6ヶ月浸漬後も強いままであった。

#### 例 3

29.7部の固料及び充填剤(バライト、二酸化チタン、ヒュームドシリカ及びブラック酸化鉄)並びに0.1部のジブチルジラウレート酸化鉄を6.7部の非反応性メチルシロキサンポリジメチルシロキサン

● 陳 國 華 主 持

PCT/CB 91/00454

[illegible]

印 經 興 業 報 告

PC1/68 91/00454

SA 63874

This annex lists the patent family members relating to the patent document cited in the above-mentioned international search report. The members are as recorded in the European Patent Office EPO file on the European Patent Office. It is to be noted that this annex does not contain any information on the status of the patent or on the validity of the rights granted by the national authorities. 19/06/91

Patent document cited in support report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2636958	30-03-90	FR-A- 2637903 FR-A- 2637904	20-04-90 20-04-90
EP-A-287085	19-10-88	DE-A- 3713125 JP-A- 63278978 US-A- 4833187	03-11-88 16-11-88 23-05-89
EP-A-260661	23-03-88	AU-B- 597106 JP-A- 63125578 US-A- 4804701	24-05-90 28-05-88 14-02-89

第1頁の続き

⑦発 明 者 ウインター, マイケル ジョン

イギリス国, タイン アンド ウェア, ニューキャッスル—アボン  
—タイン エヌイー2 1 ティーエヌ, ジェスモンド, エイケンサ  
イド テラス 27, フラット 4